

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

(11) 1015348

(12) C OCTROOI²⁰

(21) Aanvraag om octrooi: 1015348

(22) Ingediend: 31.05.2000

(51) Int.Cl.⁷
C25D5/18, C25D17/10(41) Ingeschreven:
03.12.2001(47) Dagtekening:
03.12.2001(45) Uitgegeven:
01.02.2002 I.E. 2002/02(73) Octrooihouder(s):
D.R.P.P. B.V. / Dutch Reverse Pulse Plating B.V.
te Eersel.(72) Uitvinder(s):
Ronald van 't Wout Hofland te Venlo(74) Gemachtigde:
Geen

(54) Methode ter verbetering van electrolytische metaal neerslagverdeling op een substraat met behulp van Periodic Reversal Current waarbij gebruik wordt gemaakt van Oplosbare-, Inerte- en Hybride Anoden.

(57) De uitvinding heeft betrekking op het verbeteren van een metaalneerslag met behulp van elektrolyse, waarbij gebruik wordt gemaakt van periodic reversal current en in het bij zonder van de Advanced Multi Pulse met superponering van Dutch Reverse Pulse Plating B.V.

Door toepassing van hogere stroom en de bij zondere pulsgolfvorm met of zonder superponering, eventueel met toepassing van Onderbreektijden, worden zowel productietijden voor het maken van met name print-platen aanzienlijk verkort en de metaalneerslag kwaliteit manipuleerbaar.

Fijnere kristalstructuren in diverse gradaties kunnen dan hiermee verkregen worden.

Een nog hogere elektrolyse stroom kan bereikt worden door gebruik te maken van inerte en hybride anoden. Deze anoden kunnen afgeronde hoeken, ronde of ovale vormen hebben om plaatselijke hoge stroomdichtheden op het anode oppervlak te vermijden.

De uitvinding kan toegepast worden in een statische en/of dynamische productie omgeving, dus toepasbaar in verticale en horizontale conveyorized en immersion plating machines.

De minimale insteltijd per segment voor wat betreft de Advanced Multi Pulse, bedraagt 100 microseconden (100 μ s) en de maximale insteltijd per golf is 1600 μ s. (Frequentie = 625 Hertz)

Bij de Standaard Periodic Reversal Pulse golf bedraagt de insteltijd voor de Forward Pulse: minimaal 2 ms en maximaal 500 ms, terwijl de Reverse tijden minimaal 0.1 ms en maximaal 6.50 milliseconden bedragen. De grenzen voor de insteltijden van de Onderbreektijden zijn hetzelfde als die voor de Reverse tijden.

Voor de printplaten fabricage betekent dit dat de uitvinding een verbetering is voor de Verticale en Horizontale doorvoer plating machines. Ook in immersion platers betekent deze uitvinding een dramatische verkorting van de productietijd en een verbetering van de metaalneerslag.

Bij gebruik van oplosbare anoden geven beschreven golfvormen een reductie in anodemateriaal verbruik.

NL C 1015348

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Methode ter verbetering van electrolytische metaal neerslagverdeling op een substraat met behulp van Periodic Reversal Current waarbij gebruik wordt gemaakt van Oplosbare-, Inerte- en Hybride Anoden.

5 1. Inleiding.

De 'Gelijkrichters' of beter gezegd de 'Periodic Reversal Current' power generators van Dutch Reverse Pulse Plating B.V. - D.R.P.P., zijn ontwikkeld om met name in de electroplating industrie, een verbetering in de metaal neerslagverdeling op een drie dimensionaal
 10 topografisch zeer complex gevormd substraat te bewerkstelligen. Een aantal van de mogelijke stroomvormen zijn zichtbaar gemaakt in de Figuren 1 tot en met 13. In al deze tekeningen wordt de pulsduur op de x-as voorgesteld door het cijfer 3. De tijdschaal op deze as wordt uitgedrukt in tijdseenheden die kunnen variëren van 100 μ s tot
 15 oneindig, doch binnen het bereik vallend van de mogelijkheden van de D.R.P.P. puls krachtbronnen. De y-as welke gemerkt is met het cijfer 1, geeft de stroomschaal in Ampère weer.

De beoogde golfvorm wordt verkregen door de stroom volgens een -van tevoren door de gebruiker geprogrammeerde- vastgestelde modulus,
 20 periodisch te laten omkeren. Deze Omkeerstroom = 4, 8, 9 heeft als taak om het substraat -welke normaal gesproken Kathodisch is geschakeld gedurende de Voorwaartse puls = 2, 6, 7, 12 - tijdelijk Anodisch te schakelen. Hierdoor raken sommige gebieden op het substraat oppervlak en in eventuele, volledig door het substraat
 25 heen geboorde en/of tot halverwege het substraat geboorde gaten, tijdelijk bedekt met organisch materiaal welke opzettelijk is toegevoegd aan het electrolyt waarin het substraat geplaatst is. Dankzij deze bedekking met de organische laag, kan gedurende een korte tijd van de Forward stroom = 2, 6, 7, 9 geen, electrolytisch
 30 neergeslagen, metaal gevormd worden.

Nadat de organische laag afgebroken is, door het eerste gedeelte van de Forward puls, zorgt de electrolyse stroom uit de resterende tijd van de Forward puls, voor een metaalneerslag op deze gebieden. Vanzelfsprekend wordt in onbedekte (niet gepolariseerde oftewel de
 35 niet gepassiveerde) gebieden, reeds bij aanvang van de Forward puls al metaal neergeslagen.

Om electrolytische metaal neerslagen met bepaalde karakteristieke eigenschappen te verkrijgen, kan de D.R.P.P. pulsgenerator ook nagenoeg rimpelvrije gelijkstroom genereren, golfvorm A uit Fig.13
 40 Daarnaast is de gelijkrichter ook in staat om alleen Forward pulsen te leveren, golfvorm C uit Fig. 13

Bovengenoemde pulsvormen kunnen ook gesuperponeerd worden door toevoeging van een extra puls in de Forward- = 6 dan wel de Reverse richting = 8 of naar beide = Fig.8

Productietijd verkorting en kwaliteitsverbetering van metaalneerslag

5 kunnen bereikt worden in met name de printplaten industrie wanneer gebruik wordt gemaakt van volautomatische dan wel handbediende verticale onderdompel machines of in conveyORIZED verticale en horizontale plating machines.

10 Met verticaal wordt bedoeld dat de printplaat in verticale stand wordt ge-electrolyseerd en met horizontaal wordt bedoeld dat de printplaat in horizontale stand wordt ge-electrolyseerd.

2. De metaalionen houdende electrolyten die gebruikt worden, om langs electrolytische weg, metaalneerslagen te bewerkstelligen
15 hebben als samenstelling de volgende componenten:

2-1. Metaalionen afkomstig van opgelost metaal en/of metallo-organische verbindingen en/of anorganische verbindingen dan wel meervoudig samengestelde metaalverbindingen (zoals bijvoorbeeld
20 dubbelzouten) zowel van organische- dan wel van anorganische aard/oorsprong of combinaties of mengsels ervan. Tevens vormen complexe metaalverbindingen -in de vorm van liganden en/of chelaten- een bron van metaalionen.

De aanwezige metaalionen zijn afkomstig van één van de bovengenoemde metaal verbindingen of mengsels hiervan. Legeringen vormen ook een
25 bron van metaalionen.

De aanwezige metaalionen in het electrolyt, volledig of gedeeltelijk opgelost en afkomstig uit eerder genoemde componenten of mengsels, zijn altijd positief geladen.
30

2-2. Het milieu waarin de metaalionen -gedeeltelijk of volledig-opgelost zijn, is meestal:

- Sterk of zwak alkalisch($\text{pH} > 7$) of
- 35 -Neutraal($\text{pH} = 7$) of
- Sterk of zwak zuur($\text{pH} < 7$)

Het milieu is meestal waterig, maar kan ook organisch zijn of een mengsel van beide.
40

1015348

- 2-3. Complexeermiddelen, liganden en/of chelaten -dan wel mengsels hiervan- in onder '2-2' genoemd milieu is niet strikt noodzakelijk, maar kunnen vaak gewenst zijn.
- 5 2-4. Hulpstoffen of 'Additieven' in het electrolyt maken het mogelijk om fysische eigenschappen van electrolytische metaal neerslagen zoals ductiliteit, treksterkte en hardheid te beïnvloeden.
- 10 Polariserende hulpstoffen worden geactiveerd door de stroomvormen die gegenereerd worden door de krachtbronnen van Dutch Reverse Pulse Plating - D.R.P.P. B.V.
- Door de activering, welke geheel voor rekening van de Reverse puls = 4, 8, 9, 11 komt, wordt het metaal op uniforme wijze neergeslagen op
- 15 het hele oppervlak van het -kathodisch geschakelde- voorwerp doordat het substraat door de Omkeer stroom plaatselijk gepolariseerd of gepassiveerd wordt. De moeilijkheids graad bij het opgroeien van electrolytisch metaal op een gedrukte schakeling wordt bepaald door
- 20 het toegepaste sporenpatroon. Fijnheid en dichtheid van het ontwerp spelen een belangrijke factor in de keuze van de toegepaste golfvorm en gebruikte stroomdichtheid. Derhalve is het noodzakelijk om een onderscheid te maken tussen gemiddelde en locale stroomdichtheid.
- Smalle sporen op de print vangen nu eenmaal meer stroom op dan grote
- 25 massavlakken. Dit wil zeggen: een stippeltje met een oppervlak van 0.01 mm^2 heeft op dezelfde gedrukte schakeling een hoger locale stroomdichtheid als een groot massavlak van 1000 mm^2 . Het kan dus voorkomen dat op deze printplaat alleen het 'massavlak' gepassiveerd raakt door de Reverse stroom terwijl het 'stippeltje' op dezelfde
- 30 printplaat helemaal onberoerd is door de Reverse stroom. Bij een andere instelling van de stroom kan het omgekeerde ook mogelijk: het 'stippeltje' raakt volledig gepassiveerd terwijl de 'massavlak' onberoerd blijft. Indien de Reverse stroom extreem hoog of extreem laag is ingesteld, raken zowel het 'stippeltje' als de 'massavlak',
- 35 in het geheel niet gepassiveerd of gepolariseerd.
- Op de gepolariseerde gebieden kan tijdelijk geen metaallaag, langs electrolytische weg, gedeponerd worden gedurende de Forward puls. De Forward puls breekt deze polarisatie laag namelijk eerst geleidelijk af, vooraleer hier een metaallaag neergeslagen kan
- 40 worden voor de resterende tijdsduur van de Voorwaartse puls. De hoogte van de Omkeerpuls dient zorgvuldig gekozen te worden, omdat polarisatie slechts plaats vindt bij een beperkt stroomdichtheids

traject. Is de stroomdichtheid ter plaatse te laag of te hoog dan zal er op deze gebieden geen polarisatie plaatsvinden.

Bij niet polariseren van het oppervlak, zal reeds bij aanvang van de Voorwaartse puls al koper opgegroeid worden. In dit geval zal het oppervlak dan van overmatig electrolytisch koper voorzien worden, wat niet de opzet is. Dit laatste is namelijk een voorbeeld van een niet-uniforme metaallaag distributie.

Om alle gebieden op het substraat om de beurt te kunnen passiveren of te polariseren, is het noodzakelijk om tijdens het electrolyse proces, de Reverse stroomdichtheden steeds te variëren. Het gehele platingproces dient dus in kleine stappen onderverdeeld te worden. Het is namelijk niet mogelijk om het hele oppervlak van een complex gevormde substraat in één stap tegelijkertijd te polariseren.

Amplitude van de Reverse stroom is volledig onafhankelijk instelbaar ten opzichte van de hoogte van de Forward stroom.

Eveneens zijn de ingestelde tijden van de Forward puls = electrolyse stroom, volledig onafhankelijk instelbaar van de ingestelde tijden voor de Reverse puls (= de 'polarisatie' stroom). Er is tussen de instellingen van enerzijds de Forward puls(-stroom, -tijd of -potentiaalverschil) versus anderzijds de instellingen van de Reverse puls(-stroom, -tijd of -potentiaalverschil) geen onderlinge afhankelijkheid.

3. Stroomvormen

De nieuwe typen Pulse Reverse gelijkrichters van D.R.P.P., hebben een extra aanduiding: A.M.P. De afkorting A.M.P. staat voor Advanced Multi Pulse.

Een aantal van de mogelijke pulsvormen zijn weergegeven in de Figuren 4 tot en met 13.

Met behulp van deze tekeningen zal een gedeelte van de mogelijke vormen van de Advanced Multi Pulse gevisualiseerd worden.

Daar een golf lengte = A of B of C uit Fig. 13, in zestien segmenten = 9 of 10 of 11 uit Fig. 13, onderverdeeld kan worden waarbij elk afzonderlijk segment = 10, 11, 12 individueel te programmeren is, moge het duidelijk zijn dat het aantal soorten golfvormen erg hoog is.

Zowel de standaard Periodic Reverse Pulse Golfvorm, bestaande uit 1 Forward golf en 1 Reverse golf met eventueel onderbreektijden tussen de Forward Pulse en de Reverse Pulse = Fig.1, Fig.2, Fig.3 als de uit zestien segmenten bestaande Advanced Multi Pulse = Fig.4 tot en met Fig.13 worden er gevisualiseerd.

De instel mogelijkheden voor de Standaard Periodic Reversal Current Golfvorm = Fig.1, Fig.2, Fig.3 zijn als volgt:

Forward Pulse Tijd Min.: 2 millisecon. Max.: 500 millisecon
 5 Reverse Pulse Tijd Min.: 0.1 millisecon. Max.: 6.50 millisecon

De instel mogelijkheden voor de Advanced Multi Pulse = Fig.4 tot en met Fig.13 zijn:

Per segment = 6, 9, 10 en 11 uit Fig. 13, bedraagt de minimale insteltijd 100 microseconde en kan per stap van 50 microseconden opgewaardeerd worden. De minimale pulsduur voor één golflengte = A of B of C uit Fig. 13 bedraagt dus 1600 μ s en de maximale pulsduur is oneindig (gelijkstroom), hetgeen overeenkomt met een repeterende golfvorm A uit Fig.13.

15 3-1. Gepulseerde stroom met periodieke stroomomkering zonder toepassing van Onderbreektijden = 5 wordt weergegeven in Fig.1. Deze golfvorm bestaat enkel uit een Forward puls = 2 en een Reverse puls = 4. Dit is de meest eenvoudige golfvorm met periodieke stroom
 20 omkering.

3-2. Gepulseerde stroom met periodieke stroomomkering waarbij Onderbreektijden = 5 zijn toegepast worden weergegeven in Fig.2 en Fig.3
 25 Deze golfvorm bestaat uit drie gedeelten: de Voorwaartse puls = 2, de Omkeer puls = 4 en de Onderbreektijd = 5. De Onderbreektijd geen amplitude en levert dus geen bijdrage in actieve stroom.

3-3. Gesuperponeerde gepulseerde stroom met periodieke stroom
 30 omkering zonder onderbreektijden. Zowel de Voorwaartse stroom als de Reverse stroom kunnen voorzien worden van een extra puls, dit is de superponering.
 Het doel van de Superponering is de creatie van een metaalstructuur met betere fysische eigenschappen.

35 3-3-1. Wanneer alleen de Forward stroom gesuperponeerd is Fig.4 en Fig.5, kan de Superponering = 6, 7 diverse parameters aannemen. Deze variabele superponeringen beïnvloeden de electrolytische metaal neerslag in gunstige mate.

40 3-3-2. Fig. 6 en Fig.7. Alleen Omkeerstroom gesuperponeerd, waarbij de superponering variabel kan zijn per AMP-segment = 6, 10, 11, 12.

Variabele superponeringen beïnvloeden de electrolytische metaal neerslag in gunstige mate.

3-3-3. In Fig.8 zijn zowel de Voorwaartse als de Omkeerstroom beide
5 gesuperponeerd.

3-4. Onderbreektijden = 5 zijn ook mogelijk bij gesuperponeerde gepulseerde stroom met periodieke stroomomkering.

3-4-1. Alleen Voorwaartse stroom gesuperponeerd Fig.9 en Fig.10
10

3-4-2. Alleen Omkeerstroom gesuperponeerd Fig.11

3-4-3. De Voorwaartse en de Omkeerstroom zijn gesuperponeerd Fig.12

15 3-5. Hoewel in de bovenstaande getekende A.M. Pulsvormen zoveel mogelijk variaties in D.R.P.P. pulsgolven getekend zijn, dient voor de duidelijkheid vermeld te worden dat de D.R.P.P. gelijkrichters tot het volgende in staat zijn: elk van de repeterende golven kunnen in zestien segmenten onderverdeeld worden, waarbij elk segment vrij
20 programmeerbaar is.

Met vrij programmeerbaar wordt bedoeld dat de amplitude van elk willekeurig segment, binnen een golflengte, van te voren bepaald kan worden. De amplitude van elk afzonderlijk segment kan, of een positieve of een negatieve uitwijking hebben. Een 'nul' uitwijking
25 (Onderbreektijd = 5) is eveneens mogelijk.

De tekening uit Figuur 13 maakt duidelijk dat het aantal vrij te programmeren golfvormen legio is.

30 De minimale tijdsduur voor een segment bedraagt 100 microseconden en kan in stapjes van 50 microseconden opgewaardeerd worden. De maximum frequentie (bij een golf van zestien segmenten) bedraagt 625 Hertz. Het is niet mogelijk om alle golfvormen te laten zien door middel van tekeningen, daar hiervan vele tienduizenden varianten mogelijk zijn.

35 In Fig 13 zijn drie golfvormen A, B en C getekend, waarbij de afzonderlijk vrij te programmeren segmenten zichtbaar zijn gemaakt

De conventionele Periodic Reversal Current pulsvorm bestaat per golflengte uit slechts één Voorwaartse puls, één Omkeerpuls.

40 Eventueel kan tussen deze twee pulsen één of twee onderbreektijden gevoegd worden.

1015348

De Advanced Multi Pulse golfvorm heeft per golflengte maximaal zestien segmenten die alle vrij programmeerbaar zijn. Elk segment kan dus één van de volgende vormen hebben:

- 5 1-als Voorwaartse puls
- 2-als Omkeerpuls
- 3-als Onderbreektijd
- 4-als Superponering tijdens de Voorwaartse puls
- 5-als Superponering tijdens de Omkeerpuls

10

4. De Kathode:

Dit is het voorwerp waarop het -langs electrolytische weg-afgescheiden metaal, dan wel metaallegering, neergeslagen wordt.

- 15 De vorm van de kathode kan vlak zijn of ruimtelijk -variërend van een eenvoudig tot zeer complex geschapen voorwerp- met of zonder helemaal doorboorde dan wel gedeeltelijk doorboorde (=blinde) gaten of andere openingen en al dan niet voorzien van uitstekende delen. Het materiaal van de kathode is electrisch geleidend, of electrisch geleidend gemaakt.

20

5. De Anode Fig.14:

Het anode materiaal welke toegepast wordt in boven beschreven proces bestaat uit of kan bestaan uit:

- 25 5-1. De Oplosbare Anode, in Fig.14 gemerkt met OA. Dit type anode bestaat uit een enkele metaal of legeringen dan wel mengsels van twee of meer metalen. Deze anode is dimensioneel niet stabiel en gaat onder invloed van stroom in oplossing in het electrolyt en fungeert zo als metaalionenbron voor het electrolyt.

30

Het is eveneens mogelijk dat dit anodetype vanzelf -dus stroomloos- in oplossing gaat in het betreffende electrolyt als gevolg van een chemische (redox-)reactie. Deze anode moet dus regelmatig vervangen dan wel regelmatig aangevuld worden.

35

- Het nadeel van oplosbare anoden ligt in het feit dat deze anoden niet alleen in oplossing gaan onder invloed van stroom, maar ook onder invloed van de chemische interactie tussen anode materiaal enerzijds en het electrolyt anderzijds. Dus, zonder stroom gaat de oplosbare anode ook in oplossing in het electrolyt als gevolg van een redoxreactie.

40

Dit heeft weer als gevolg dat de metaalionen concentratie in het electrolyt alsmaar stijgt, wat vaak een hogere elektrische weerstand oplevert, hetgeen erg ongunstig is voor de uniforme distributie van de metaalneerslag over het oppervlak van het substraat.

- 5 Daarnaast reageert de oplosbare anode -bij het bereiken van een bepaalde stroom dichtheid (welke afhankelijk is van het redox potentiaal van de hulpstoffen)- vaak met de hulpstoffen van het betreffende electrolyt, waardoor de elektrische weerstand van de anode toeneemt, doordat deze gepassiveerd raken. Om de toename van
10 de weerstand als gevolg van polarisatie/passivering te vermijden, wordt als oplossing vaak een grotere anode oppervlak toegepast. Een groot anode oppervlak heeft weer als gevolg dat de uniformiteit van de, langs electrolytische weg neergeslagen, metaaldistributie op het, kathodisch geschakelde, substraat nadelig wordt beïnvloed.

- 15 5-2. De onoplosbare anode of Inerte Anode, in Fig.14 is dit gemerkt met IA. Dit type anode is (drie-) dimensioneel stabiel van vorm. Zowel onder invloed van stroom alsmede onder invloed van chemische reacties zal deze anode niet in oplossing gaan. Derhalve is deze
20 anode nagenoeg onderhoudsvrij. Deze anode is gemaakt van goud of het oxide daarvan; of van een edelmetaal uit de platinagroep of het oxide daarvan; of een legering dan wel mengsel van goud met een metaal uit de platinagroep of de respectievelijke oxiden daarvan; of een legering dan wel mengsel van metalen uit de platinagroep
25 onderling; of een mengsel van de respectievelijke oxiden daarvan.

Deze voornoemde stoffen kunnen gelegeerd worden, dan wel gemengd worden met de stoffen die onder '5-3' genoemd worden.

- 30 Onder de platinagroep metalen wordt verstaan de volgende elementen: Platina, Iridium, Rhodium, Palladium, Osmium en Ruthenium.

5-3. Andere mogelijke anode materialen.

- Naast de genoemde stoffen in '5-2', kunnen andere metalen zoals
35 Titanium en Tantalum ook gebruikt worden als anode materiaal.

- Een groot voordeel van inerte anodes is dat het onoplosbare materiaal niet reageert met de hulpstoffen uit het electrolyt, waardoor de overgangsweerstand tussen anode en electrolyt
40 onveranderlijk blijft. Daarnaast kunnen de vormen van inerte anodes willekeurig ontworpen worden. Dit komt ten goede aan de uniforme distributie van de, langs electrolytische weg, neergeslagen

metaallaag over het gehele oppervlak van de kathodisch geschakelde substraat.

Het substraat of in het bijzonder de Printed Circuit Board, wordt tijdens de omkeerpuls gepolariseerd.

5

Inerte anodes behouden hun oorspronkelijke vorm doordat ze niet in oplossing gaan.

Om een goede, electrolytisch neergeslagen, metaallaag distributie te krijgen over het gehele oppervlak van het substraat, dient het anode oppervlak kleiner te zijn dan het kathode oppervlak en dimensioneel stabiel te zijn.

10

Inerte anodes zijn, door hun stabiele vorm, bij uitstek geschikt voor gebruik in de electroforming industrie

15

Dit laatste kan alleen gerealiseerd worden met inert (onoplosbaar) anode materiaal welke niet reageert met de hulpstoffen die aanwezig zijn in het electrolyt. Inerte anodes kunnen niet polariseren en passief worden onder invloed van electro-chemische reacties.

20

5-4. De onder '5-2' en '5-3' genoemde stoffen kunnen ook als coatingslaag of deklaag gebruikt worden op oplosbare anoden, waardoor deze oplosbare anoden als inerte anoden toegepast kunnen worden en dus nagenoeg onderhoudsvrij zijn.

25

Bij gebruik van inerte anoden, zal de metaalionen concentratie in de oplossing niet op 'natuurlijke' wijze, door middel van het in oplossing gaan van anode materiaal onder invloed van stroom en/of chemische reactie, aangevuld kunnen worden. Het is dan noodzakelijk om de betreffende metaalionen, als verbinding opgelost in water of organische vloeistof, handmatig of via automatische doseerapparaten toe te voegen aan het electrolyt.

30

5-5. Een combinatie van oplosbare = OA en inerte anoden = IA vormt de zogenaamde Hybride anode = Fig.14

35

Anoden kunnen ook samengesteld worden van de onder '5-1' genoemde stoffen in combinatie met de onder '5-2' en '5-3' genoemde stoffen om een 'Hybride' anode te vormen.

De oppervlakte verhoudingen van de samengestelde of hybride anode bestaat minimaal uit 50% inert anode oppervlak en maximaal 50% oplosbaar anode oppervlak.

40

Hoewel in Figuur 14 slechts vierkante en rechthoekige anodevormen zijn getekend, zijn andere anodevormen ook mogelijk.

Het is gebleken dat ronde of ovale anoden of anoden met afgeronde hoeken gunstig zijn voor verbetering / uniformiteit van de metaal
5 neerslag distributie.

Hybride anoden hebben als voordeel dat het inerte gedeelte niet gepolariseerd kan raken, en ook niet in oplossing kan gaan, terwijl het oplosbare gedeelte ervoor kan zorgen dat het metaalionen gehalte
10 in het electrolyt op niveau blijft. Hybride anoden zijn dus niet geheel dimensioneel stabiel, afhankelijk van het oppervlakte aan oplosbare materialen. Dit vormt echter geen probleem voor de Advanced Multi Pulse van de D.R.P.P. power supplies.

15

20

25

30

35

40

1015348

Claims.

1. Periodic Reversal Current en in het bijzonder de Advanced Multi Pulse golfvorm-al dan niet in combinatie met 'Onderbreektijden'
- 5 tussen de pulsen- verbetert de neerslagspreiding van electrolytisch neergeslagen metaal-lagen uit een metaalionen houdend electrolyt.
2. Inerte of Onoplosbare anoden laten hogere Forward- en/of Reverse stroomdichtheden toe, eventueel in combinatie met 'Onderbreektijden'
- 10 tussen de (segment)pulsen. Ze worden niet passief onder invloed van (electro-)chemische reacties in het metaalionen houdende electrolyt. Hierdoor worden electrolyse tijden aanzienlijk verkort.
Claim 2 is een aanvulling op claim 1
- 15 3. Inerte of Onoplosbare anoden kunnen, met de hier besproken puls vormen, al dan niet in combinatie met onderbreektijden- niet polariseren. Ze kunnen derhalve kleiner van omvang zijn in vergelijking met de grootte van oplosbare anoden.
Claim 3 is een aanvulling op alle voorgaande claims
- 20 4. Superponering van de Forward pulsen, al dan niet in combinatie met onderbreek tijden, geeft ten opzichte van gelijkstroom, een fijner kristal structuur aan de electrolytische metaalneerslag uit metaalionen houdende electrolyten.
25 Claim 4 is een aanvulling op alle voorgaande claims
5. Superponering van de Reverse pulsen vergroten het polarisatie traject op het substraat, waardoor de neerslagverdeling, als gevolg van electrolyse, nog verder verbetert. Hierdoor worden productie
- 30 tijden aanzienlijk verkort.
Claim 5 is een aanvulling op alle voorgaande claims
6. De Amplitude van de Reverse puls, dit is de ingestelde stroom(dichtheid), bepaalt de mate van polarisatie. Hoe complexer de
- 35 vorm van het substraat, des te hoger dient de Amplitude te zijn van de Reverse puls. Op een ontgepolariseerd oppervlakte, zal de electrolytische metaal opgroei het hoogst zijn in de gebieden met hoge, plaatselijke, stroomdichtheid.
Echter, bij optreden van polarisatie, worden deze gebieden
- 40 afgeschermd zodat de stroom over de andere resterende niet gepolariseerde gebieden gedistribueerd wordt.

Het gevolg is: betere neerslag verdeling, waardoor platingtijden aanzienlijk verkort kunnen worden.

Claim 6 is een aanvulling op alle voorgaande claims

- 5 7. Bij zeer complex geconstrueerde printplaten met een zeer hoge patroondichtheid per oppervlakte eenheid en in combinatie met zeer kleine -al dan niet blinde- boorgaten, zorgen hogere Reverse gemiddelde stroomdichtheden voor betere polarisatie met als gevolg een betere neerslag distributie.

10 Claim 7 is een aanvulling op alle voorgaande claims

8. Bij eenvoudig geconstrueerde printplaten met een zeer lage patroondichtheid per oppervlakte eenheid en in combinatie met grote -al dan niet blinde- boorgaten, zorgen lagere Reverse gemiddelde stroomdichtheden voor betere polarisatie met als gevolg een betere neerslag distributie.

Claim 8 is een aanvulling op alle voorgaande claims

9. Indien er sprake is van een gecombineerd printplaat ontwerp, zoals apart besproken in claim 7 en in claim 8, dan dienen de Reverse stroomdichtheden gedurende de platingtijd steeds gevarieerd te worden -van hoog naar laag of andersom- om de neerslag verdeling zowel in het complexe gedeelte alsmede in het eenvoudige gedeelte te verbeteren.

- 25 Om alle pulsvormen welke gegenereerd kunnen worden door de D.R.P.P. gelijkrichter te kunnen aansturen, is hiervoor een speciaal computer programma geschreven: 'Batchprogramming'. De amplitude en tijdsduur van zowel de Voorwaartse puls alsmede van de Omkeerpuls kan hierdoor automatisch voor-geprogrammeerd worden evenals
- 30 eventuele Onderbreektijden.

Claim 9 is een aanvulling op alle voorgaande claims.

10. Als materiaal voor inerte anoden kunnen gebruikt worden: Goud, Platina, Osmium, Ruthenium, Iridium, Palladium en Rhodium.

- 35 Deze metalen kunnen puur, als mengsel of als legering gebruikt worden als inert anode materiaal.

Claim 10 is een aanvulling op alle voorgaande claims.

11. Als materiaal voor inerte anoden kunnen gebruikt worden de oxiden van: Goud, Platina, Osmium, Ruthenium, Iridium, Palladium en Rhodium.
- 40

1015348

Deze oxiden kunnen puur, als mengsel of als legering gebruikt worden als inert anode materiaal.

Claim 11 is een aanvulling op alle voorgaande claims.

- 5 12. De materialen besproken in claim 10 en claim 11 kunnen ook als coating gebruikt worden op Titanium, Tantalium, IJzer en Non-Ferro metalen om ze te beschermen tegen de oxiderende invloeden van het gebruikte electrolyt.

Met behulp van deze beschermende dunne coatings laag, kunnen op
10 goedkopere manier inerte elektroden en in het bijzonder inerte Anoden geproduceerd worden.

Claim 12 is een aanvulling op alle voorgaande claims.

- 15 13. Inerte elektroden kunnen gebruikt worden in zowel dompel platingmachines gebruikt worden als in volcontinu doorloop platinglijnen.

In de doorloop platinglijnen kunnen de substraten in verticale of horizontale ligging getransporteerd worden door de platingcellen van deze machine.

20 Claim 13 is een aanvulling op alle voorgaande claims.

14. De in dit schrijven beschreven puls vormen hebben een bereik van 2 (twee) Hertz tot en met 500 (vijfhonderd) Hertz.

Elke puls vorm kan voorzien zijn van Omkeerstromen en/of

25 Onderbreektijden.

Beweerd wordt dat eerder genoemde inerte anoden met de beschreven stroomvormen, electrisch actief en ontgepolariseerd blijven, met als resultaat een verbeterde neerslag distributie over het gehele substraat, hetgeen tot verkorte productie tijden leidt.

30 Claim 14 is een aanvulling op alle voorgaande claims.

15. De puls vormen beschreven in claim 14, geven ook een neerslag distributie verbetering wanneer Oplosbare Anoden gebruikt worden indien de (Anode-) polarisatie stroom niet bereikt wordt als gevolg
35 van een te hoge anodische stroomdichtheid.

Te hoge stroomdichtheid kan vermeden worden door het oppervlak van de electrode, in dit geval het oppervlak van de Anode, te vergroten. Hetzelfde effect wordt ook bereikt wanneer de stroom wordt verlaagd. Claim 15 is een aanvulling op alle voorgaande claims.

40

16. Een lage omkeerstroom, even hoog of lager als de voorwaartse stroom geeft een halfglanzend metaalneerslag, indien het electrolyt

in Gelijkstroom reeds glanzende neerslagen geeft. (Electrolyten die matte neerslagen geven in Gelijkstroom, blijven zelfs bij lage omkeerstroom tijdens Periodic Reversal Current plating matte neerslagen produceren.)

- 5 Een hoge omkeerstroom daarentegen, twee of meerdere malen hoger dan de voorwaartse stroom geeft een mat metaalneerslag.

Een hogere frequentie geeft een glanzender neerslag dan een lagere frequentie bij een gelijke amplitude instelling.

- 10 Door te variëren met de puls-frequentie en/of te variëren met de Reverse stroomdichtheid, kan het metaalneerslag uiterlijk gemanipuleerd worden van egaal mat naar egaal zijde-glanzend.

Claim 16 is een aanvulling op alle voorgaande claims.

- 15 17. De materialen/grondstoffen van Inerte en Oplosbare Anoden kunnen gecombineerd worden waardoor een nieuw type anode ontstaat: de zogenaamde Hybride Anode.

Deze Hybride anode bestaat uit een oplosbaar deel en een onoplosbaar deel.

- 20 Het inerte gedeelte van de anode zorgt ervoor dat er steeds stroom geleverd wordt tijdens electrolyse, terwijl het oplosbare gedeelte zorgt voor het in stand houden van de metaal-ionen concentratie in het electrolyt.

- 25 Wanneer het oplosbare gedeelte tijdens electrolyse gepolariseerd raakt, kan deze in oplossing gaan indien de polarisatielaag verdwijnt tijdens electrolyse bij lage stroom gedurende de productie of het kan chemisch in oplossing gaan tijdens een stroomloze periode.

Het inerte gedeelte raakt niet gepolariseerd tijdens electrolyse bij (te)hoge of (te)lage stroomdichtheid.

- 30 Claim 17 is een aanvulling op alle voorgaande claims.

- 35 18. Genoemde claims hebben betrekking op electrolyten aan welke extra polarisatoren zijn toegevoegd die geactiveerd worden door de Omkeerpuls (=Reverse puls). Met name geldt dit in het bijzonder voor zure koperelectrolyten die toegepast worden voor de vervaardiging van printplaten.

- 40 Geschikte Inerte Anode materialen voor dit zure koperelectrolyt zijn genoemd in claim 10 en claim 11. Terwijl in claim 12 beschreven is dat de materialen, welke genoemd zijn in claim 10 en claim 11, ook gebruikt kan worden als een dunne beschermende coatingslaag voor aan oxidatie onderhevige Anode basis materialen.

Claim 18 is een aanvulling op alle voorgaande claims.

1015348

19. In vergelijking met conventioneel Gelijkstroom en standaard Periodic Reversal Current, laat de Advanced Multi Pulse hogere stroomdichtheden toe, waardoor productietijden aanzienlijk verkort kunnen worden.
- In combinatie met Inerte anodes, beschreven in Claim 10, Claim 11, Claim 12 en Hybride anodes, beschreven in Claim 17, kunnen zeer complex ontworpen Printed Circuit Boards uniform opversterkt worden. Claim 19 is een aanvulling op alle voorgaande claims.
20. De software en de hardware van de D.R.P.P. Periodic Reversal Current power supplies zijn in staat om een zogenaamde 'Batchprogramming' uit te voeren.
- Een 'Batchprogramma' verdeelt een electrolyse proces in kleinere deelprocessen.
- Een platingcyclus wordt dus onderverdeeld in kortere cycli. Elke cyclus heeft zijn eigen golfvorm en stroomdichtheid. De ingestelde parameters zijn dus uniek voor elk van de separate deelcycli. Het kan soms echter voorkomen dat twee of meer cycli gedurende een 'Batch' identiek zijn aan elkaar.
- 'Batchprogramming' verbetert de uniforme verdeling van de metaalneerslag over het hele oppervlak van de Printed Circuit Board (P.C.B.), ongeacht de complexiteit van het sporenpatroon op de P.C.B.
- Claim 20 is een aanvulling op alle voorgaande claims.
21. D.R.P.P. gelijkrichters zijn in staat om te detecteren of een Printplaat aanwezig is in een electrolysecel. Daartoe zijn deze gelijkrichters voorzien van twee extra modi die automatisch over en weer kunnen schakelen.
1. Voltage mode
 2. Current mode
- Is er geen paneel aanwezig in de electrolysecel, dan is bij een ingeschakelde gelijkrichter, het potentiaalverschil (de Voltage) erg hoog terwijl de stroom op nul Ampere staat. In dit geval schakelt de gelijkrichter automatisch over naar de 'Voltage Mode'.
- Indien een Printplaat de electrolysecel binnen treedt, zal de stroom zeer snel willen stijgen. Deze verandering in stroom wordt opgemerkt door de gelijkrichter. De 'Voltage Mode' zal ongebreidelde stroom toename verhinderen doordat de gelijkrichter automatisch gaat

overschakelen naar de 'Current Mode'. Wanneer de gelijkrichter zich in de 'Current Mode' bevindt, zal de stroom lineair toenemen. De stroom toename is evenredig met de toename van het geëxposeerd P.C.B. oppervlak in de electrolysecel.

- 5 Deze twee modi zijn noodzakelijk om 'Verbranding' (Grove-) metaalneerslag te verhinderen. De automatische wisselwerking tussen 'Voltage Mode' en 'Current Mode' verzekert dus de uniformiteit van de metaallaag distributie over het gehele paneel, zonder dat kostbare 'dummy' panelen verspild worden.
- 10 Claim 21 is een aanvulling op alle voorgaande claims.

22.Om plaatselijke hoge stroomdichtheden te vermijden, dient men ook aandacht te besteden aan de Anodevorm. Scherpe hoeken in het ontwerp van de anode dient vermeden te worden.

- 15 Dutch Reverse Pulse Plating B.V. claimt dat anoden met ronde of ovale vorm voor een betere stroomdistributie zorgt. Het materiaal van deze ronde of ovale anodevorm kan zijn: oplosbaar materiaal, inert materiaal of een combinatie van beide materialen (Hybride vorm).

- 20 Scherpe hoeken in anoden zorgen voor hoge stroomdichtheden. Door gasvorming aan de anode wordt mede het electrisch platingrendement verstoord.

Binnen de standaard insteltijden van de Standaard Periodic Reversal Pulse en binnen de standaard insteltijden van de uit zestien

- 25 segmenten bestaande Advanced Multi Pulse zijn verbeteringen in neerslag uniformiteit, kwaliteit en procestijden verkorting te bewerkstelligen.

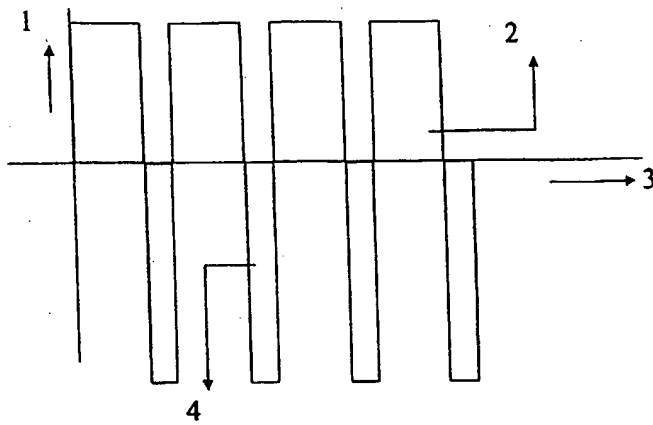
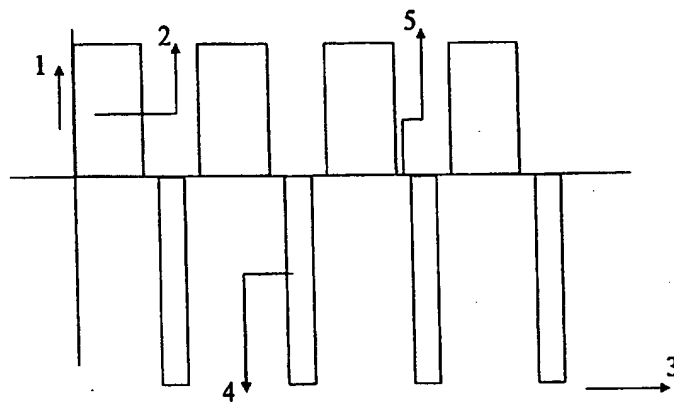
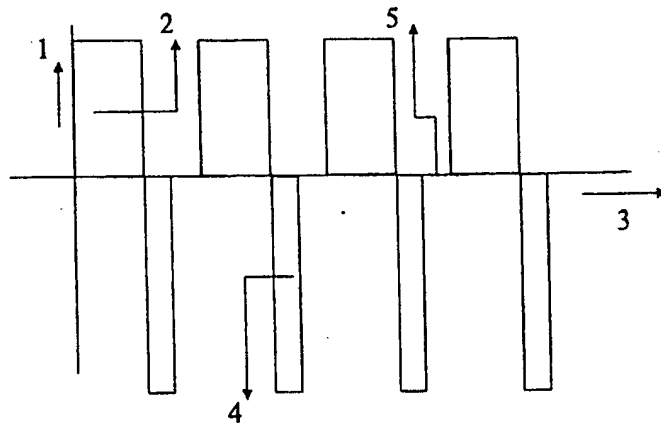
Claim 22 is een aanvulling op alle voorgaande claims.

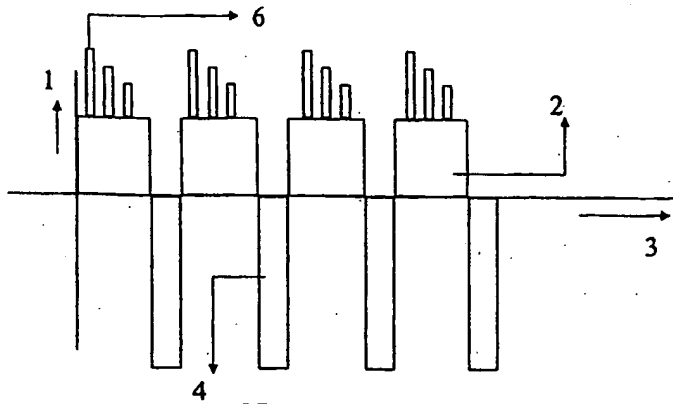
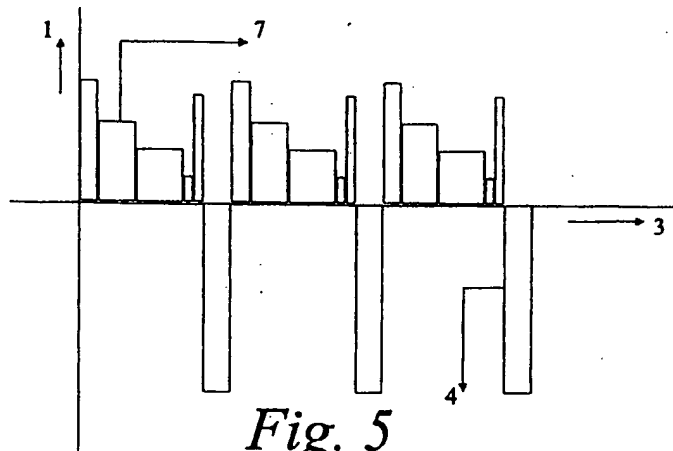
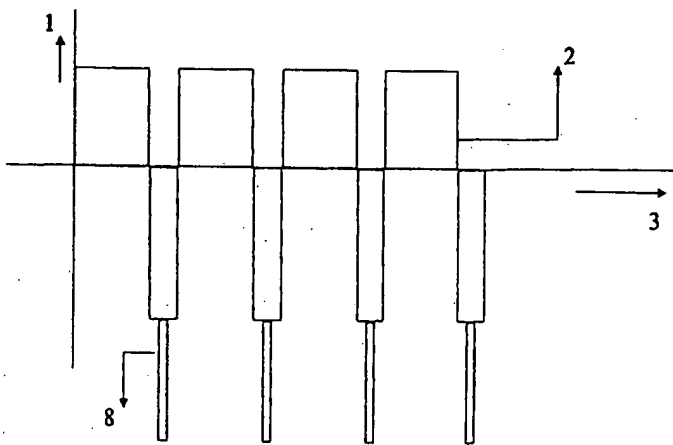
30

35

40

1015348

*Fig. 1**Fig. 2**Fig. 3*

*Fig. 4**Fig. 5**Fig. 6*

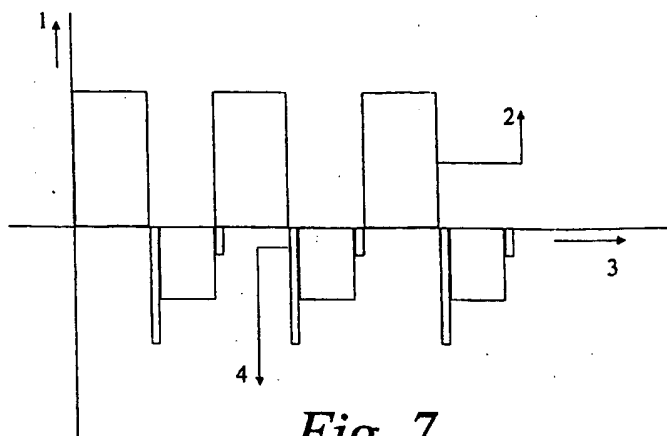


Fig. 7

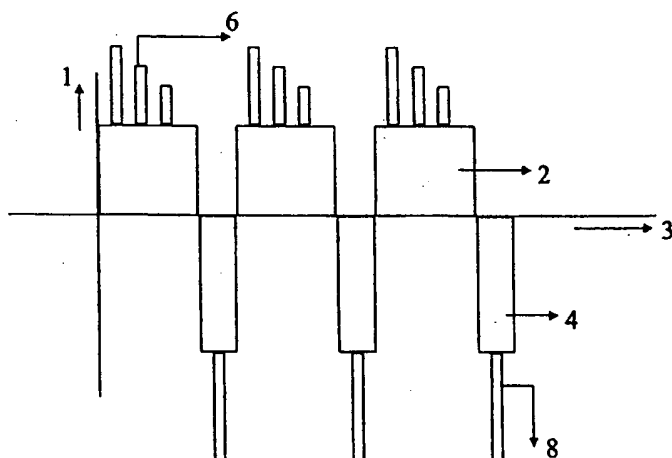


Fig. 8

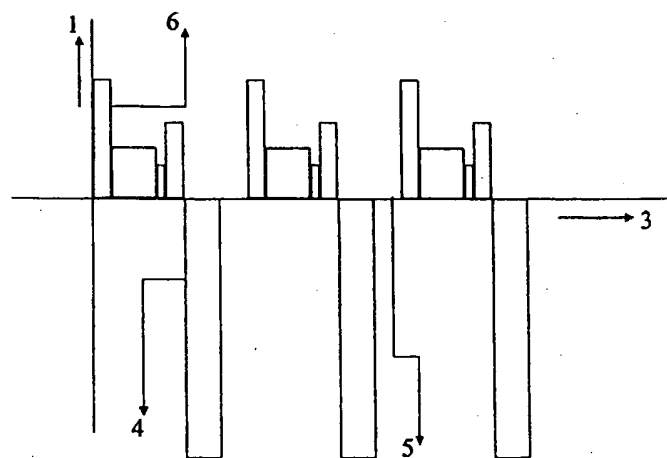


Fig. 9

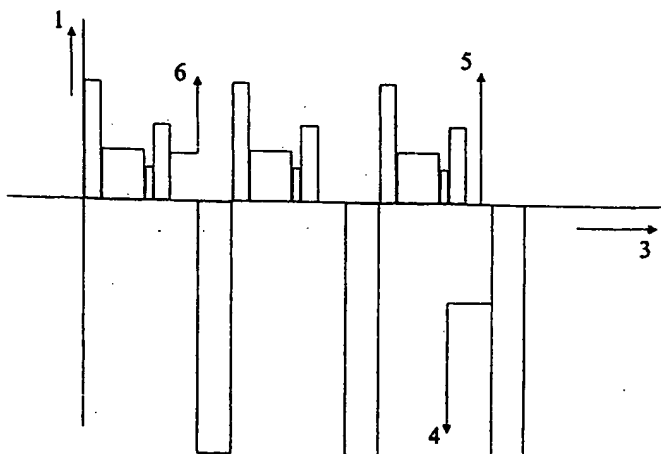


Fig. 10

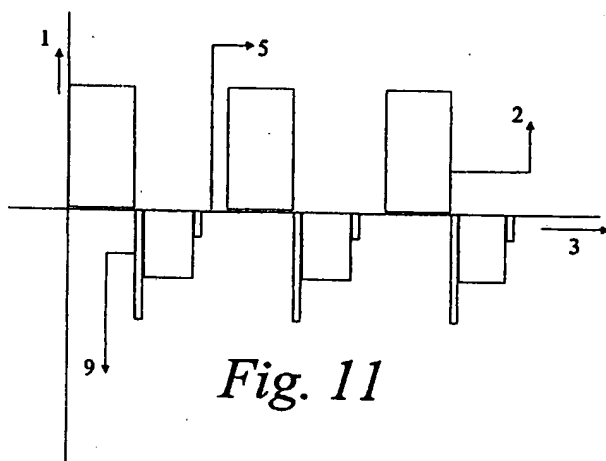


Fig. 11

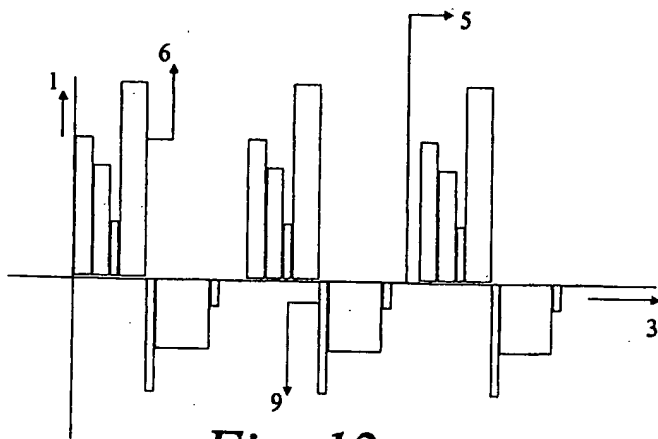


Fig. 12

10 15 348

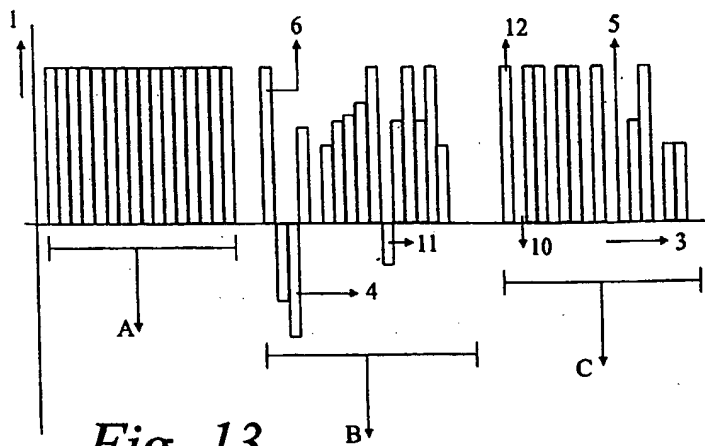


Fig. 13

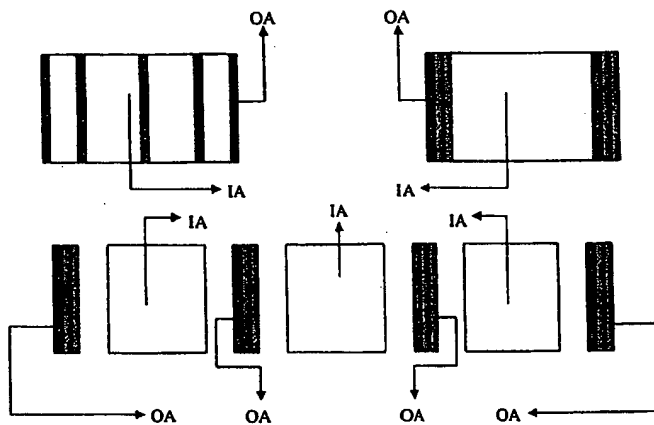


Fig. 14

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)

RAPPORT BETREFFENDE NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFICATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE		KENMERK VAN DE AANVRAGER OF VAN DE GEMACHTIGDE	
Nederlands aanvraag nr. 1015348		Indieningsdatum 31 mei 2000	
		Ingeroepen voorrangsdatum	
Aanvrager (Naam) D.R.P.P. B.V.			
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type		Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 35371 NL	
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)			
Volgens de Internationale classificatie (IPC) Int.Cl.7: C25D5/18			
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK			
Onderzochte minimum documentatie			
Classificatiesysteem		Classificatiesymbolen	
Int.Cl.7:		C25D	
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen			
III. <input type="checkbox"/> GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)			
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)			

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1015348

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 7 C25D5/18

Volgens de Internationale Classificatie van octroolen (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 7 C25D

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)
WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	WO 99 18266 A (LEARONAL INC) 15 April 1999 (1999-04-15) bladzijde 1 -bladzijde 7	1,6-9, 14,18-20
X	US 4 445 980 A (SMITH CRAIG G) 1 Mei 1984 (1984-05-01) het gehele document	1-3,11, 12,17,18
X	DE 195 45 231 A (ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH) 22 Mei 1997 (1997-05-22) het gehele document	1-3, 6-16,18, 19

-/-

☒ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☒ Leden van dezelfde octroolfamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

A document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang

E eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna

L document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publicatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven

O document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel

P document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

T later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

X document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

Y document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

Z document dat deel uitmaakt van dezelfde octroolfamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

10 Januari 2001

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Van Leeuwen, R

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1015348

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	<p>LEISNER P ET AL: "CHARAKTERISTISCHE ASPEKTE BEI DER ELEKTROLYTISCHEN METALLABSCHIEDUNG MIT PULSSTROM (PULSE-PLATING)" GALVANOTECHNIK, DE, EUGEN G. LEUZE VERLAG. SAULGAU/WURTT, deel 83, nr. 11, 1 November 1992 (1992-11-01), bladzijden 3729-3734, XP000334586 ISSN: 0016-4232 het gehele document</p>	1,4,5,14
A	<p>COLOMBINI C: "THE USE OF PULSE RECTIFIERS IN ANODIZING AND PLATING" METAL FINISHING, US, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, NY, deel 90, nr. 5, 1 Mei 1992 (1992-05-01), bladzijden 31-36, XP000270276 ISSN: 0026-0576 bladzijde 33, rechter kolom, regel 12-15</p>	21

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1015348

In het rapport genoemd octroolgeschrift		Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
WO 9918266	A	15-04-1999	US 6071398 A AU 9784998 A EP 1042540 A	06-06-2000 27-04-1999 11-10-2000
US 4445980	A	01-05-1984	GEEN	
DE 19545231	A	22-05-1997	AT 190677 T CA 2233329 A DE 59604701 D WO 9719206 A EP 0862665 A ES 2144789 T JP 2000500529 T US 6099711 A	15-04-2000 29-05-1997 20-04-2000 29-05-1997 09-09-1998 16-06-2000 18-01-2000 08-08-2000